



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11150102 A**(43) Date of publication of application: **02.06.99**

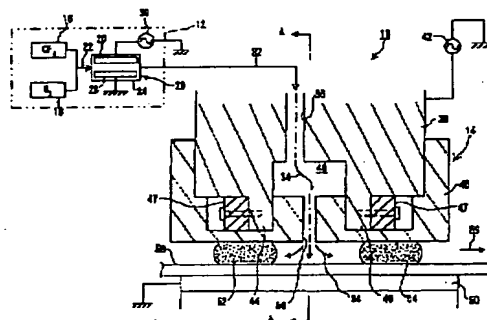
(51) Int. Cl.

**H01L 21/3065  
C23F 4/00**(21) Application number: **09317534**(71) Applicant: **SEIKO EPSON CORP**(22) Date of filing: **18.11.97**(72) Inventor: **MIYAGAWA TAKUYA**(54) **DRY ETCHING METHOD AND DEVICE THEREOF** COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To attain etching of silicon or silicon oxide or tantalum or tantalum oxide without the use of fluorocarbon.

**SOLUTION:** A processing gas supplying part 12 is connected with a discharging part 14 of an etching device 10. In the processing gas supplying part 12, atmospheric pressure gaseous carbon and gaseous oxygen tetrafluoride is introduced to a gaseous fluorine generating part 20, and the voltage of a high frequency power source 30 is impressed and discharged, so that gaseous fluorine 34 can be generated and supplied to the discharging part 14. In the discharging part 14, a high frequency voltage from a high frequency power source 42 is impressed between a block power source 38 and a ground electrode 50, and discharged through an atmospheric pressure gaseous fluorine supplied to plasma generating regions 52 and 54, and a work 58 is irradiated with active seeds, such as plasma generated through discharge and etching is conducted.





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気中またはその近傍の圧力下のフッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電させて活性種を生成し、生成した活性種をシリコンまたはシリコン化合物もしくはタンタルまたはタンタル化合物と接触させることを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項2】 大気中またはその近傍の圧力下の有機物を含むフッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電させて活性種を生成し、生成した活性種をシリコンまたはシリコン化合物もしくはタンタルまたはタンタル化合物に接触させることを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項3】 大気中またはその近傍の圧力下の炭化水素と水蒸気とを含むフッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電させて活性種を生成し、生成した活性種をシリコンまたはシリコン化合物もしくはタンタルまたはタンタル化合物に接触させることを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載のドライエッチング方法において、前記フッ素ガスは、フッ化物を放電させ、またはフッ化物の加熱分解、光分解、電気分解して生成することを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項5】 請求項1ないし3のいずれかに記載のドライエッチング方法において、前記フッ化水素ガスは、フッ化水素以外のフッ化物を放電させ、またはフッ化物の加熱分解、光分解、電気分解もしくはフッ化物を硫酸と反応させて生成することを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項6】 シリコンまたはシリコン化合物もしくはタンタルまたはタンタル化合物からなる被エッチング材をドライエッチングする装置であって、大気中またはその近傍の圧力下のフッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電させて活性種を生成する放電部と、この放電部に前記フッ素ガスまたはフッ化水素ガスを供給する処理ガス供給部と、前記放電部において生成した前記活性種を前記被エッチング材に照射し、被エッチング材をエッチングするワーク処理部とを有することを特徴とするドライエッチング装置。

【請求項7】 請求項6に記載のドライエッチング装置において、前記処理ガス供給部は、フッ化物を放電させ、またはフッ化物の加熱分解、光分解、電気分解もしくはフッ化物を硫酸と反応させて前記フッ素ガスまたは前記フッ化水素ガスを生成する処理ガス生成手段を有していることを特徴とするドライエッチング装置。

【請求項8】 請求項6または7に記載のドライエッチング装置において、前記放電部には、放電部に気体状有機物を供給する有機物供給部が接続してあることを特徴とするドライエッチング装置。

【請求項9】 請求項8に記載のドライエッチング装置において、前記放電部には、放電部に水蒸気を供給する

水蒸気供給部が設けてあることを特徴とするドライエッチング装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ドライエッチング方法に係り、特にシリコン系やタンタル系の被エッチング材をエッチングするのに好適なエッチング方法および装置に関する。

## 【0002】

10 【従来の技術】半導体集積回路(LSI)等の半導体装置の集積密度の向上に伴い、溶液を使うウエットエッチング(化学エッチング)に代え、より高精度なエッチングが可能な気体を用いるドライエッチングが広く行なわれるようになってきている。従来、シリコン(Si)やシリコン酸化物(SiO<sub>2</sub>)をイエッチングする場合、エッチングガス(反応ガス)として四フッ化炭素(CF<sub>4</sub>)などのフルオロカーボン(フロン)類が使用されてきた。

## 【0003】

20 【発明が解決しようとする課題】しかし、上記したフルオロカーボンは、オゾン層の破壊や地球を温暖化させる物質として問題となっており、使用できなくなる可能性がある。このため、このためフルオロカーボンを使用することなく効率的なエッチングができる技術の確率が望まれている。

【0004】本発明は、前記要望に鑑みてなされたもので、フルオロカーボンを用いることなくシリコンやシリコン酸化物またはタンタルやタンタル酸化物をエッチングできるようにすることを目的としている。

30 【0005】また、本発明は、シリコンとシリコン酸化物、またはタンタルとタンタル酸化物との選択酸化を可能にすることを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の請求項1に係る発明は、大気中またはその近傍の圧力下のフッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電させて活性種を生成し、生成した活性種をシリコンまたはシリコン化合物もしくはタンタルまたはタンタル化合物と接触させることを特徴としている。

40 【0007】このように構成した本発明は、フッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電させることにより、フッ素のプラズマなどの活性種が生成され、この活性種がシリコンやシリコン化合物またはタンタルやタンタル化合物をエッチングする。しかも、フルオロカーボン類でなくフッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電させるため、オゾン層の破壊するおそれや地球の温暖化を招くおそれがない。

50 【0008】また、本発明の請求項2に係る発明は、大気中またはその近傍の圧力下の有機物を含むフッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電させて活性種を生成し、

生成した活性種をシリコンまたはシリコン化合物もしくはタンタルまたはタンタル化合物に接触させることを特徴としている。

【0009】このように構成した本発明は、シリコンと酸化シリコン、またはタンタルと酸化タンタルとが存在している被エッチング材をエッチングすると、シリコンまたはタンタルの表面に有機物の重合膜が形成され、この重合膜がシリコンまたはタンタルをエッチングから保護するため、酸化シリコンまたは酸化タンタルのみを選択的にエッチングすることができる。

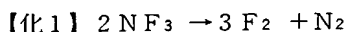
【0010】本発明の請求項3に係る本発明は、大気中またはその近傍の圧力下の炭化水素と水蒸気とを含むフッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電させて活性種を生成し、生成した活性種をシリコンまたはシリコン化合物もしくはタンタルまたはタンタル化合物に接触させることを特徴としている。

【0011】この発明によれば、シリコンと酸化シリコン、またはタンタルと酸化タンタルとが存在している被エッチング材をエッチングすると、炭化水素の混入により酸化シリコンまたは酸化タンタルを選択的にエッチングすることができるばかりでなく、混入した水蒸気が炭化水素の重合を抑制するため、シリコンまたはタンタルの表面に重合膜が形成されるの防止することができ、不要な重合膜を除去するアッシング処理などを必要としない。

【0012】本発明の請求項4に係る発明は、請求項1ないし3のいずれかに記載のドライエッチング方法において、前記フッ素ガスは、フッ化物を放電させ、またはフッ化物の加熱分解、光分解、電気分解して生成することを特徴としている。このように構成することにより、オゾン層を破壊したり地球の温暖化を招くフルオロカーボンを用いることなくフッ素ガスを得ることができる。

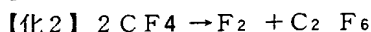
【0013】光分解は、三フッ化窒素ガスなどの原料ガスに紫外線を照射して行なうことができる。例えば、三フッ化窒素を加熱したり、または紫外線を照射することにより、次の式のごとくフッ素ガスを得ることができる。

【0014】

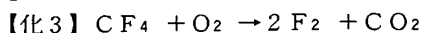


さらに、放電によってフッ素ガスを得る方法としては、

【0015】



【0016】



があり、化学反応でフッ素ガスを得るには、

【0017】

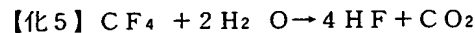


の方法がある。

【0018】また、本発明の請求項5に係る発明は、請求項1ないし3のいずれかに記載のドライエッチング方

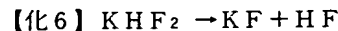
法において、前記フッ化水素ガスは、フッ化水素以外のフッ化物を放電させ、またはフッ化物の加熱分解、光分解、電気分解もしくはフッ化物を硫酸と反応させて生成することを特徴としている。このように構成することにより、フルオロカーボンを用いることなくフッ化水素ガスを得ることができる。放電によってフッ化水素ガスを得る場合、

【0019】



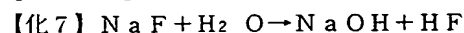
10 によって得られ、また例えば、

【0020】



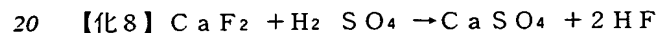
のようにフッ化水素アルカリを加熱分解したり、

【0021】



のように、フッ化ナトリウム(NaF)などのフッ化物塩を電気分解することにより得ることができる。さらに、

【0022】



のように、蛍石と硫酸とを反応させることにより得ることもできる。

【0023】本発明の請求項6に係る発明は、シリコンまたはシリコン化合物もしくはタンタルまたはタンタル化合物からなる被エッチング材をドライエッチングする装置であって、大気中またはその近傍の圧力下のフッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電させて活性種を生成する放電部と、この放電部に前記フッ素ガスまたはフッ化水素ガスを供給する処理ガス供給部と、前記放電部において生成した前記活性種を前記被エッチング材に照射し、被エッチング材をエッチングするワーク処理部とを有することを特徴としている。このように構成した本発明は、上記したフルオロカーボンを使用しないエッチング方法を容易に実施することができる。本発明の請求項7に係る発明は、請求項6に記載のドライエッチング装置において、前記処理ガス供給部は、フッ化物を放電させ、またはフッ化物の加熱分解、光分解、電気分解もしくはフッ化物を硫酸と反応させて前記フッ素ガスまたは前記フッ化水素ガスを生成する処理ガス生成手段を有していることを特徴としている。この構成によれば、フルオロカーボンを使用せずにフッ素ガスまたはフッ化水素ガスを得ることができる。

【0024】本発明の請求項8に係る発明は、請求項6または7に記載のドライエッチング装置において、前記放電部には、放電部に気体状有機物を供給する有機物供給部が接続してあることを特徴としている。この発明によれば、上記した酸化シリコンまたは酸化タンタルの選択エッチングを容易に行なえる。そして、水蒸気供給部により水蒸気を添加することにより、酸化シリコンまたは酸化タンタルの選択エッチングが行なえ、またシリコ

ンまたはタンタルの表面における重合膜の形成を防止できる。

#### 【0025】

【発明の実施の形態】本発明に係るドライエッチング方法および装置の好ましい実施の形態を、添付図面に従って詳細に説明する。

【0026】図1は、本発明の第1実施形態に係るドライエッチング装置の説明図である。図1において、エッチング装置10は、処理ガス供給部12と放電部14とを備えている。処理ガス供給部12は、四フッ化炭素ガス供給器16と酸素ガス供給器18とフッ素ガス生成部20とを有して、フッ素ガス生成部20に導入管22を介して四フッ化炭素ガス供給器16と酸素ガス供給器18とが接続してあり、四フッ化炭素ガスと酸素ガス(O<sub>2</sub>)とをフッ素ガス生成部20に供給できるようにしている。

【0027】フッ素ガス生成部20は、チャンバ24内に電極26、26が対向配置してあって、これらの電極26、28管を四フッ化炭素ガスと酸素ガスとが通過するようにしてある。そして、フッ素ガス生成部20は、各電極26、28が高周波電源30に接続してあって、これらの電極26、28管に高周波電圧を印加し、電極26、28間において大気圧またはその近傍の圧力下にあるガスを介して放電し、フッ素ガス(F<sub>2</sub>)を生成できるようにしている。また、フッ素ガス生成部20には、処理ガス供給管32が接続してあって、生成したフッ素ガスを、図示しないヘリウムガス供給部からのヘリウムガスとともに放電部14に供給できるようにしてある。

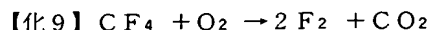
【0028】放電部14は、フッ素ガス34が通流する流路36が設けられたブロック電極38を有している。そして、ブロック電極38は、下部中央に流路36と連通した導入室40が形成され、導入室40にフッ素ガス34が流入するようになっていて、導入室40は、ブロック電極38の図1の紙面と直交した方向の全長にわたって形成してある(図2参照)。また、流路36は、導入室40に沿って複数形成してあり、各流路36の先端が導入室40に開口している。さらに、ブロック電極38は、高周波電源42に接続してあって、下端部の導入室40の両側に放電電極部44、46が形成されている。この放電電極部44、46の外側面には、誘電体47が取り付けられてある。そして、ブロック電極38には、下部を覆うとともに放電電極部44、46と誘電体47とに接触している誘電体からなる電極カバー48が装着してある。

【0029】電極カバー48の下方には、高周波電源42に接続した接地電極50が配置してある。そして、電極カバー48には、導入室40に流入したフッ素ガス34を電極カバー48と接地電極50との間のプラズマ形成領域52、54に供給する供給路56が形成してあ

る。このプラズマ生成領域52、54は、大気圧またはその近傍の圧力下のフッ素ガス34を介して放電が行なわれ、フッ素のプラズマなどの励起された活性種が生ずるようになっていて、また、ガス供給路56は、導入室40の全長にわたって設けてあるとともに、流路36と位置がずれていて、フッ素ガス34がガス供給路56の全体に均一に広がるようにしてある。また、接地電極50の上にはシリコンウエハなどのワーク58を配置できるようにしている。このワーク58は、図1の矢印59に示したように、図示しない搬送機構により搬送されるようになっていて、プラズマ形成領域52、54においてエッチングされるようになっていて、すなわち、この第1実施の形態においては、プラズマ形成領域52、54がワーク処理部となっている。

【0030】このように構成した第1実施形態においては、フッ素ガス供給部12の四フッ化炭素ガス供給器16と酸素ガス供給器18とからフッ素ガス生成部20に四フッ化炭素ガスと酸素ガスとを所定の割合で供給する。そして、フッ素ガス生成部20の電極26、28間に例えば周波数13.56MHzの高周波電圧を印加し、四フッ素ガスと酸素ガスとを介して放電させて、

#### 【0031】

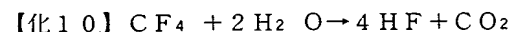


の反応によりフッ素ガス34を生成し、流路36を介してブロック電極38の導入室40に導入する。

【0032】一方、放電部14のブロック電極38と接地電極50との間に例えば13.56MHz、放電出力300Wの高周波電圧を印加する。そして、放電部14は、導入室40に流入したフッ素ガス34がガス供給路56を介して電極カバー48と接地電極50との間に供給されると、高周波電圧によって線状のプラズマ生成領域52、54においてフッ素ガス34を介して放電してプラズマ等の活性種を生成する。そこで、シリコンウエハ等のワーク58をワーク処理部となるプラズマ生成領域52、54に送り込むと、ワーク58の上面がフッ素ガス34の活性種によってエッチングされる。そして、ワーク58を矢印59のように搬送することにより、ワーク58の上面全体のエッチングを行なうことができる。

【0033】なお、前記実施の形態においては、フッ素ガス生成部20に四フッ化炭素ガスと酸素ガスとを供給してフッ素ガス34を生成した場合について説明したが、酸素ガスを供給せずに四フッ化炭素ガスを介して放電させてフッ素ガス34を生成してもよい。また、フッ素ガス生成部20に四フッ化炭素ガスと水蒸気とを供給して放電させ、

#### 【0034】



のように処理ガスとしてフッ化水素(HF)ガスを生成してもよい。そして、上記においては、フッ素ガス34

またはフッ化水素ガスの原料として四フッ化炭素ガスを用いた場合について説明したが、詳細を後述するようにこれに限定されるものではない。従って、フルオロカーボンを使用することなくフッ素ガスまたはフッ化水素ガスを放電部14に供給すれば、オゾン層の破壊や地球の温暖化を防止することが出来る。

【0035】ところで、半導体装置においては、シリコン基板に酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )が層間絶縁膜等を形成するためにしばしば形成される。このため、シリコン基板をエッチングする場合、一般にシリコンと酸化シリコンとが混在する。ところが、フッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電させて活性種を生成し、これらの活性種を用いてシリコン( $\text{Si}$ )と酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )とが存在している基板をエッチングすると、いわゆる選択比が取れずにシリコンと酸化シリコンとの両方がエッチングされ、酸化シリコンのみをエッチングしたい場合でもシリコンまでエッチングされる問題を生ずる。同様の問題は、液晶表示装置(LCD)に使用するMIM素子のタンタル( $\text{Ta}$ )と酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )とをエッチングする場合にも生ずる。

【0036】そこで、発明者等は、シリコンと酸化シリコンとの選択比、またはタンタルと酸化タンタルとの選択比を取れるエッチング方法を鋭意研究し、種々の実験を重ねた結果、フッ素ガスまたはフッ化水素ガスに有機物、または水蒸気を含ませたガスを励起してエッチングすると、シリコンと酸化シリコンとの選択比、またはタンタルと酸化タンタルとの選択比が取れることを見いだした。

【0037】図3は、上記の知見に基づいて、シリコンと酸化シリコンとの選択比、またはタンタルと酸化タンタルとの選択比が取れるエッチングを可能にする第2実施の形態に係るエッチング装置である。

【0038】図3において、エッチング装置60は、処理ガス供給部12に四フッ化炭素ガス供給器16とフッ素ガス生成部20とが設けてある。フッ素ガス生成部20は、第1実施の形態と同様に、高周波電源30に接続した電極26、28がチャンバ内に配設してあり、四フッ化炭素ガス供給器16から導入された四フッ化炭素ガスを励起してフッ素ガスを生成し、放電部76に供給する。また、放電部76には、有機物供給部となるバブリング装置64が接続してある。

【0039】バブリング装置64は、バブリング槽66内に有機物であるエチルアルコール( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )68が貯留してある。そして、バブリング槽66の底部には、導入管70の先端が接続された散気器72が配設してあって、エチルアルコール66にキャリアガスであるヘリウム( $\text{He}$ )ガスを吹き込むことができるようにしてある。また、バブリング槽66には、エチルアルコール66の上方に開口している供給管74が設けてあり、この供給管74の先端がフッ素ガス生成部20の処理ガ

ス供給管32とともに放電部76に接続してあって、エチルアルコール68を含んだヘリウムガスを放電部76に供給できるようになっている。

【0040】放電部76は、絶縁材からなるベース78の上部に接地電極50が配設してあって、接地電極50の上部にワーク処理室79が形成されている。そして、接地電極50の周囲には、ベース78の段部に設けたハウジング80が配置してあり、このハウジング80に保持部材82を介して高周波電源42に接続してある高周波電極84が支持させてある。この高周波電極84は、接地電極50と対向する対向電極部86と、対向電極部86の上部に設けた支持電極部88とによって導入室90が形成してあって、支持電極部88に設けた導入口92からエチルアルコール66を含んだキャリアガスとの混合ガス94を導入室90に流入させることができるようにしてある。

【0041】対向電極部86は多孔となっていて、導入室90に流入した混合ガス94が導入室90の全体から下方に流出するようにしてある。そして、対向電極部86の下部には、保持部材82に支持させた多孔の整流板96が配置してあって、対向電極部86から流出した大気圧またはその近傍の圧力の混合ガス94が整流板96の下部のプラズマ生成部98に均一に供給され、ワーク処理室79に配置したワーク58の上面全体に活性種を均一に照射できるようにしてある。さらに、ハウジング80の下部には、開閉弁100を備えた排出口102が設けてあり、ワーク58のエッチング処理を終了したガスを排気できるようにしてある。

【0042】このように構成した第2実施の形態においては、ヘリウムガスをエチルアルコール66中にバブリングし、フッ素ガス生成部20において生成したフッ素ガスとともに電極84の導入室90に導入する。導入室90に流入したヘリウムガスとフッ素ガスとの混合ガス94は、対向電極部86、整流板96を介してプラズマ生成部98に供給され、励起されて活性種がワーク78をエッチングする。そして、ワーク58がシリコンと酸化シリコンとが存在している場合、またはタンタルと酸化タンタルとが存在している場合、酸化シリコンまたは酸化タンタルが選択的にエッチングされ、シリコンまたはタンタルのエッチングが防止される。これは、酸化シリコンまたは酸化タンタルは、エッチングされる際に、内部に存在する酸素原子が混合ガス94中に含まれるエチルアルコール66の重合反応を阻止して重合膜の生成を阻止し、フッ素ガスの活性種が容易に接触するためにエッチングが進行する。一方、シリコンまたはタンタルは、エチルアルコール66の重合を妨げる酸素原子を有しないため、励起されたフッ素ガスとエチルアルコール66とが重合反応をし、シリコンまたはタンタルの表面のエッチングを妨げため、エッチングされないものと思われる。しかも、エチルアルコール66中に含まれる酸

素がシリコンまたはタンタルの表面に形成される重合膜をアッシングする作用をなすため、シリコンまたはタンタルの表面にほとんど重合膜は形成されない。

【0043】なお、第2実施の形態においては、有機物としてエチルアルコール66を用いた場合について説明したが、有機物はデカン等の炭化水素などであってもよく、具体的には $C_x H_y O_z N_v$ で表される化合物であって、 $Z \geq 1$ 、 $Y \geq 4$ 、 $Z$ 、 $V \geq 0$ のものである。

【0044】図4ないし図7は、フッ素ガスまたはフッ化水素ガスの生成装置の他の実施形態を示したものである。

【0045】図4に示した処理ガス生成装置104は、チャンバ106に、原料ガス108を導入する原料導入管110と、生成したフッ素ガスまたはフッ化水素ガスからなる処理ガス112を放電部に供給する処理ガス供給管114が接続してある。また、チャンバ106の底部に原料ガス108を加熱するヒータ116が設けてある。

【0046】このように構成した処理ガス生成装置104によるフッ素ガスの生成は、原料導入管110を介して四フッ化炭素ガス、フッ化水素ガスなどの原料ガス108をチャンバ108内に導入し、原料ガス108を加熱分解する。なお、チャンバ106内に蛍石と硫酸、または濃硫酸と金属フッ化物とを配置してヒータ116によって加熱すれば、フッ化水素ガスを得ることができる。

【0047】図5に示した処理ガス生成装置118は、前記のヒータ116に代えて紫外線を放射する光源120を設けたものである。この処理ガス生成装置118は、チャンバ106内の原料ガス108に紫外線を照射して励起し、四フッ化炭素ガスやフッ化水素ガスを分解してフッ素ガスを生成する。

【0048】図6に示した実施の形態は、電気分解によって処理ガスを得るものである。処理ガス生成装置122は、例えばフッ化水素酸や融解したフッ化水素カリウムなどの電解液124を貯留した電解槽126を有している。そして、電解液124中には、直流電源128に接続した電極130、132が配設してある。また、電解槽126には、仕切り板134が電極130と電極132との間に設けてあって、電極130から生成される水素ガスと電極132から生成されるフッ素ガスとが混じらないようにしてある。

【0049】図7に示した処理ガス生成装置136は、槽138に液体フッ化水素140が貯留してある。そして、槽138には、ヘリウムガスなどのキャリアガス142が通る管路144の分岐管146、148が挿入してある。これらの分岐管144、146は、液体フッ化水素140の上方に開口していて、管路144の導入部149、分岐管146を介してキャリアガス142の一部を槽138内に導入することができるようにしてある

とともに、酸化したフッ化水素を含んだキャリアガス142を分岐管148、供給管部150を介して大気圧またはその近傍の圧力の処理ガスとして放電部に供給するようになっている。

【0050】図8は、第3実施の形態に係るエッチング装置の概略構成図である。図8において、放電部76には、処理ガス供給部12とバブリング装置64とが接続してあるとともに、水蒸気供給部である第2のバブリング装置152が接続してある。バブリング装置64のバブリング層66には、炭化水素であるデカン( $C_{10}H_{22}$ )154が貯留してあって、キャリアガスであるヘリウムガスによってデカンを放電部76に供給できるようにしてある。また、第2のバブリング装置152のバブリング層156には、水158が貯留してあって、水158にバブリングさせたヘリウムガス(キャリアガス)に水蒸気を含ませて放電部76に供給できるようになっている。

【0051】このように構成した第3実施の形態においては、フッ素ガスにデカンと水蒸気とを含ませて放電させ、生じたプラズマなどの活性種をシリコンと酸化シリコン、またはタンタルと酸化タンタルとが存在するワークに照射することにより、シリコンまたはタンタルのエッチングが防止されて酸化シリコンまたは酸化タンタルが選択的にエッチングされるとともに、水蒸気存在によってシリコンまたはタンタルの表面におけるデカンの重合膜の形成が阻止される。これは、水蒸気に含まれる水素原子がデカンの重合反応と逆の反応を促進することによると考えられる。そして、シリコンまたはタンタルの表面における重合膜の形成が阻止されるところから、エッチング後に重合膜のアッシング処理を必要としない。

#### 【0052】

【実施例】なお、下記の各実施例においては、四フッ化炭素ガスを分解して得たフッ素ガスを用いてエッチングを行なっているが、電気分解などによって得たフッ素ガスを利用すれば、フルオロカーบอนをまったく使用する必要がない。

【0053】《実施例1》乾燥させた大気圧の四フッ化炭素ガス200cc/分をフッ素ガス生成部20に供給し、電極26、28間に13.56MHzの高周波電圧(放電出力300W)を印加してフッ素ガスを生成し、これを図3に示した放電部76のプラズマ生成領域98に大気圧のヘリウムガス201/分とともに供給して放電させ、プラズマ生成領域に配置したワークに照射してエッチング処理を行なった。ワークとしては、シリコン(Si)と酸化シリコン( $Si_2$ )とを用いた。また、放電部の電極に印加した高周波電圧は、周波数が13.56MHzであり、放電出力が300Wである。

【0054】5分間のエッチング処理をしたところ、シリコンは0.56 $\mu$ mエッチングされ、酸化シリコンは

0.67 $\mu$ mエッチングされた。これにより、フッ素ガスを介して放電させてプラズマなどの活性種を生成し、活性種をシリコンまたは酸化シリコンに照射することにより、これらを同じようにエッチングできることが確認された。

【0055】なお、放電させたフッ素ガスをタンタルと酸化タンタルとに照射したところ、いずれもエッチングされた。

【0056】《実施例2》実施例1と同様に四フッ化炭素ガス200cc/分をフッ素ガス生成部20に導入してフッ素ガスを得て放電部76のプラズマ生成領域98に供給するとともに、ヘリウムガス201/分の一部

(11/分)をバブリング装置64のエチルアルコール66中を通してバブリングを行ない、他のヘリウムガスと一緒にプラズマ生成部98に供給した。そして、電極84と接地電極50との間に13.56MHzの高周波電圧(放電出力300W)を印加してフッ素ガスを介して放電させて活性種を生成し、プラズマ生成領域98に配置したシリコンと酸化シリコンとに照射してエッチング処理を行なった。

【0057】それぞれ5分間の処理を行なったところ、シリコンはエッチングされなかったが、酸化シリコンは0.85 $\mu$ mエッチングされた。すなわち、フッ素ガスにエチルアルコールを混入して放電させると、酸化シリコンだけがエッチングされるようになり、シリコンと酸化シリコンとが存在している場合、酸化シリコンのみを選択的にエッチングすることができる。

【0058】なお、フッ素ガスにエチルアルコールを混入した上記の混合ガスを介して放電させてタンタルと酸化タンタルとに照射したところ、酸化タンタルだけがエッチングされてタンタルはエッチングされなかった。

【0059】《実施例3》前記実施例と同様にして200cc/分の四フッ化炭素ガスをフッ素ガス生成部20に供給して放電させてフッ素ガスを生成し、放電部76のプラズマ生成領域98に供給するとともに、ヘリウムガス201/分の一部(11/分)をバブリング装置64に貯溜したデカン(C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>)中を通してバブリングを行ない、他のヘリウムガスと一緒にプラズマ生成部98に供給した。そして、電極84と接地電極50との間に13.56MHzの高周波電圧(放電出力300W)を印加してフッ素ガスを介して放電させて活性種を生成し、プラズマ生成領域98に配置したシリコンと酸化シリコンとに照射してエッチング処理を行なった。

【0060】それぞれ5分間の処理を行なったところ、シリコンはエッチングされなかったが、酸化シリコンは1.26 $\mu$ mエッチングされた。すなわち、フッ素ガスにデカンを混入して放電させると、酸化シリコンだけがエッチングされ。そして、シリコンの表面には、目視によっても認識することができる重合膜が生成された。この重合膜に水を滴下したところ、水との接触角が120

度であって、非常に撥水性、潤滑性があることがわかった。

【0061】なお、フッ素ガスにデカンを混入した上記の混合ガスを介して放電させてタンタルと酸化タンタルとに照射したところ、酸化タンタルだけがエッチングされてタンタルはエッチングされなかった。

【0062】《実施例4》前記と同様にして四フッ化炭素ガス200cc/分をフッ素ガス生成部20に供給しつつ放電させてフッ素ガスを生成し、放電部76のプラズマ生成領域98に供給するとともに、ヘリウムガス201/分の一部(11/分)をバブリング装置64のデカン中を通してバブリングを行ない、またヘリウムガス201/分の内の200cc/分を水でバブリングし、これらバブリングしたヘリウムガスを他のヘリウムガスと一緒にプラズマ生成部98に供給した。そして、電極84と接地電極50との間に13.56MHzの高周波電圧(放電出力300W)を印加してフッ素ガスを介して放電させて活性種を生成し、プラズマ生成領域98に配置したシリコンと酸化シリコンとに照射してエッチング処理を行なった。

【0063】それぞれ5分間の処理を行なったところ、シリコンはエッチングされなかったが、酸化シリコンは1.08 $\mu$ mエッチングされた。そして、フッ素ガスにデカンと水蒸気とを混入して放電させた場合、シリコンの表面には重合膜が存在しなかった。これは、水蒸気中の水素原子がデカンの重合反応と逆の反応を生じさせることによるものと思われる。従って、フッ素ガスにデカンと水蒸気とを混入して放電させ、シリコンと酸化シリコンとが存在するワークをエッチングすると、酸化シリコンを選択的にエッチングできるとともに、半導体装置の製造に好ましくないシリコン表面上の重合膜の発生を抑制することができる。

【0064】なお、フッ素ガスにデカンと水蒸気とを混入した上記の混合ガスを介して放電させてタンタルと酸化タンタルとに照射したところ、酸化タンタルだけがエッチングされてタンタルはエッチングされなかった。

【0065】《実施例5》四フッ化炭素ガスに酸素ガスを混入して放電させたときのフッ素ガスの発生量を測定した。

【0066】フッ素ガス生成部20に300cc/分の乾燥させた四フッ化炭素ガスを供給し、13.56MHzの高周波電圧を印加し(放電出力300W)、フッ素ガス生成部20における出側のフッ素ガス濃度を測定したところ、620ppmであった。

【0067】また、乾燥させたフッ素ガス250cc/分と乾燥させた酸素ガス50cc/分とをフッ素ガス生成部20に供給し、前記と同様の条件で放電させたところ、出側におけるフッ素ガスの濃度は42000ppmであった。さらに、乾燥させたフッ素ガス200cc/分と乾燥させた酸素ガス100cc/分とをフッ素ガス



生成部20に供給し、前記と同様の条件で放電させたところ、出側におけるフッ素ガスの濃度は13000ppmであった。

【0068】以上のことから、四フッ化炭素ガスに酸素ガスを混入すると、フッ素ガスの生成量を飛躍的に向上させることができる。

【0069】なお、乾燥させた四フッ化炭素ガス300cc/分を水にバブリングさせたのち、フッ素ガス生成部に供給して上記と同様にして放電させたところ、出側におけるフッ素ガスの濃度は38000ppmであった。このことから、水も酸素と同様にフッ素ガスの生成量を増大させる効果があることがわかる。

【0070】《実施例6》ヘリウムガス20l/分と、フッ化水素の50%水溶液（フッ化水素酸）に1l/分をバブリングしたヘリウムガスとを混合して放電部に導入し、放電部の電極間に13.56MHzの高周波電圧（放電出力300W）を印加して5分間放電させ、シリコンと酸化シリコンとをエッチング処理したところ、シリコンは1μmエッチングされ、酸化シリコンは1.3μmエッチングされた。

【0071】さらに、ヘリウムガス20l/分のうち1l/分をエチルアルコールにバブリングし、上記のフッ化水素酸にバブリングしたヘリウムガスとともに放電部に供給し、上記と同様にして5分間放電してシリコンと酸化シリコンとのエッチング処理を行なったところ、シリコンはエッチングされず、酸化シリコンが1.6μmエッチングされた。

【0072】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、フッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電させてエッチングを行なうようにしているため、シリコンやシリコン酸化物またはタンタルやタンタル酸化物をエッチングするのにオゾン層を破壊したり、地球の温暖化を招くようなフルオロカーボンを使用する必要がない。

【0073】また、フッ素ガスまたはフッ化水素ガスに有機物を含ませて放電させてシリコンと酸化シリコン、またはタンタルと酸化タンタルとが存在している被エッチング材をエッチングすると、シリコンまたはタンタルの表面に有機物の重合膜が形成され、この重合膜がシリコンまたはタンタルをエッチングから保護するため、酸化シリコンまたは酸化タンタルのみを選択的にエッチングすることができる。そして、炭化水素と水蒸気とを含むフッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電させてエッ

チングを行なうと、炭化水素の混入により酸化シリコンまたは酸化タンタルを選択的にエッチングすることができなくなり、混入した水蒸気が炭化水素の重合を抑制するため、シリコンまたはタンタルの表面に重合膜が形成されるのを防止することができ不要な重合膜を除去するアッシング処理などを必要としない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施の形態に係るドライエッチング装置の説明図である。

10 【図2】図1のA-A線に沿った断面図である。

【図3】本発明の第2実施の形態に係るドライエッチング装置の説明図である。

【図4】処理ガスを生成する装置の一例を示す図である。

【図5】処理ガスを生成する装置の他の例を示す図である。

【図6】処理ガスを生成する装置のさらに他の例を示す図である。

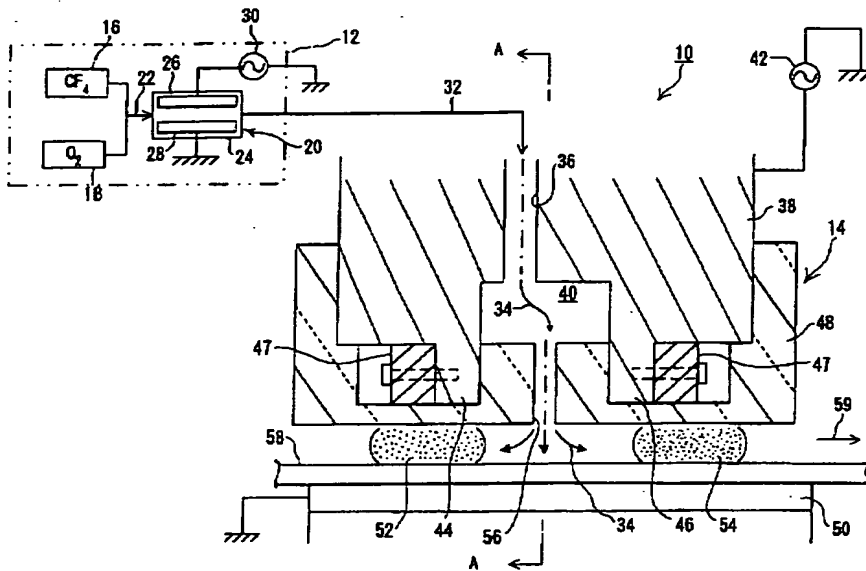
20 【図7】フッ化水素ガスを生成する装置の一例を示したものである。

【図8】第3実施の形態に係るドライエッチング装置の概略構成図である。

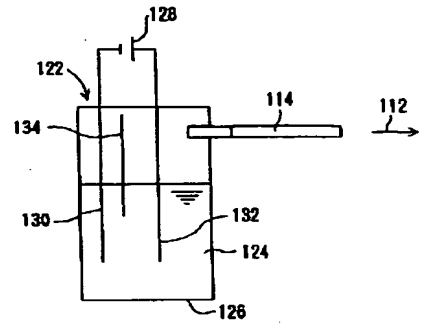
【符号の説明】

10	エッチング装置
12	処理ガス供給部
14	放電部
20	フッ素ガス生成部
30	高周波電源
34	フッ素ガス
30 38	ブロック電極
42	高周波電源
44、46	放電電極部
50	接地電極
52	プラズマ生成領域
58	ワーク
60	エッチング装置
64	有機物供給部（バブリング装置）
68	有機物（エチルアルコール）
84	高周波電極
40 98	プラズマ生成領域
152	水蒸気供給部（第2のバブリング装置）
158	水

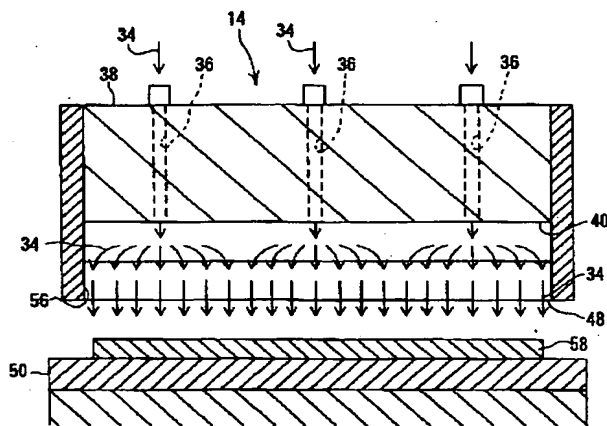
【図1】



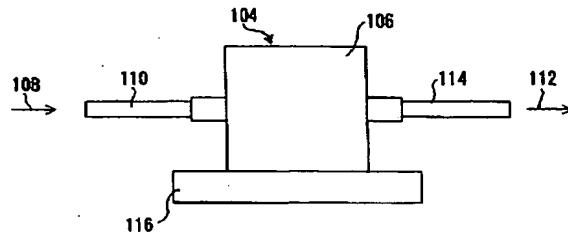
【図6】



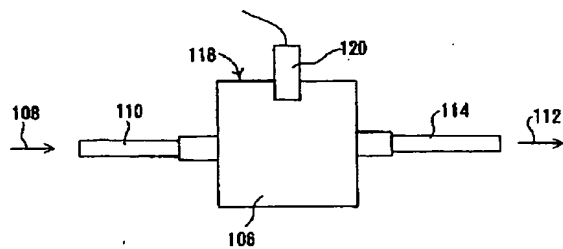
【図2】



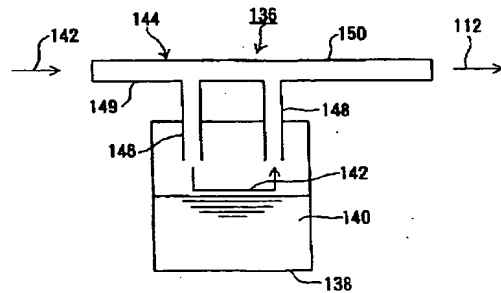
【図4】



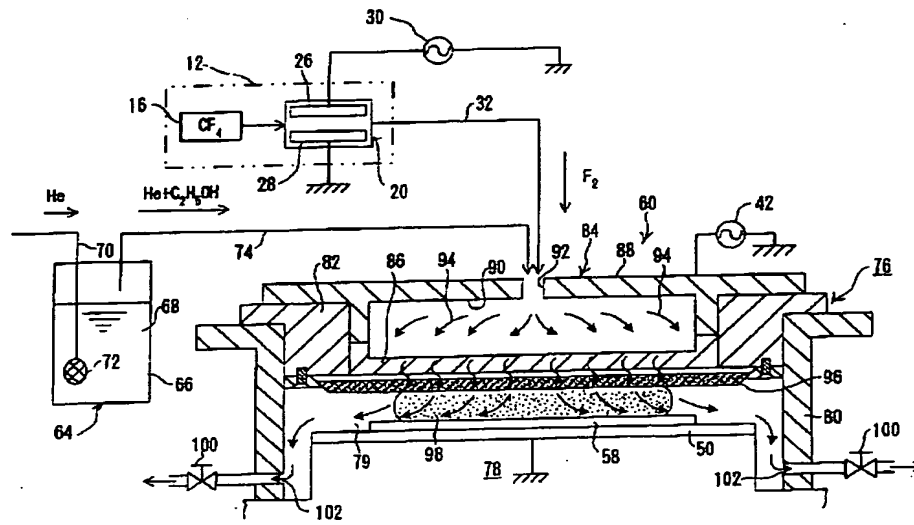
【図5】



【図7】



【図3】



【図8】

